

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-339233

(43)Date of publication of application : 21.12.1993

(51)Int.Cl.

C07D209/12  
// G03G 5/06  
G11B 7/24

(21)Application number : 04-149193

(71)Applicant : KYOWA HAKKO KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1992

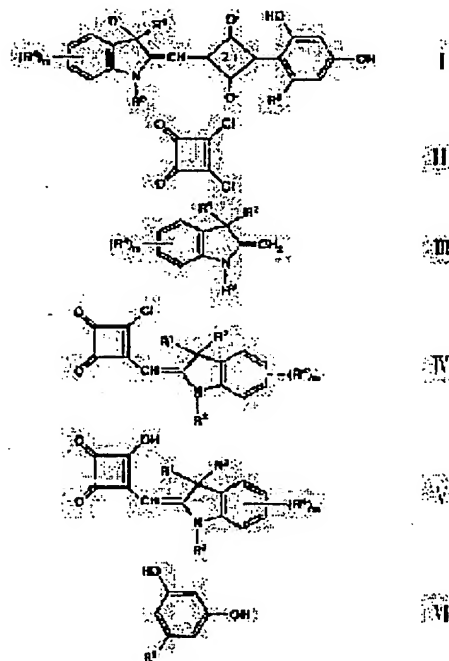
(72)Inventor : SHIMIZU IKUO  
OBARA MITSU HARU  
KAWATO HITOSHI  
ITO YUKIYOSHI

## (54) SQUARYLIUM COMPOUND

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a new squarylium compound useful as an electrophotographic photoreceptor, a photosensitizer for photosensitive resins, a recording medium for optical information, etc.

**CONSTITUTION:** The objective squarylium compound is expressed by formula I [R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are alkyl or together may form a hydrocarbon ring which may have a substituent group; R<sup>3</sup> is H, alkyl, aryl or aralkyl; R<sup>4</sup> is halogen, alkyl, aralkyl, aryl or alkoxy; m is 0-4; when m is 2-4; the mutually adjacent two R<sup>4</sup> groups together may form an aromatic ring which may have a substituent group; R<sup>5</sup> is H, alkyl, aralkyl, aryl, alkoxy or OH]. This compound is obtained by reacting a compound expressed by formula II with a compound expressed by formula III in an equi- to a molar amount of 2 times based on the compound expressed by formula II, providing a compound expressed by formula IV, then reacting the resultant compound expressed by formula IV in a 50-90vol./vol.% aqueous solution of acetic acid at 90-110° C, subsequently distilling away the solvent and reacting the prepared compound expressed by formula V with an equimolar amount of a compound expressed by formula VI in a solvent at 90-100° C temperature.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3078398

[Date of registration]

16.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP-A-5-339233

publication date: December 21, 1993

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339233

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 209/12		9283-4C		
// G 0 3 G 5/06	3 8 4	9221-2H		
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-149193

(22)出願日 平成4年(1992)6月9日

(71)出願人 000001029

協和醗酵工業株式会社

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(72)発明者 清水 幾夫

三重県四日市市あかつき台3-8-14

(72)発明者 小原 光晴

神奈川県横浜市緑区市々尾町1065-13

(72)発明者 河戸 仁志

三重県四日市市生桑町2273-1

(72)発明者 伊藤 幸良

三重県四日市市生桑町2212-192

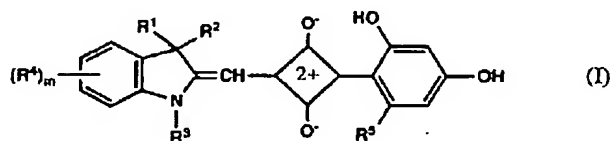
(54)【発明の名称】 スクアリリウム化合物

(57)【要約】 (修正有)

\* 供。

【目的】 電子写真感光体、感光性樹脂用光増感剤光情報記録媒体等として有用なスクアリリウム化合物の提 \*

【構成】 式(1)



[R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> はアルキル基を表すか一緒になって(置換)炭素環を形成し; R<sup>3</sup> は水素原子、アルキル基、アリール基、アラールキル基を表し; R<sup>4</sup> はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基等を表し; R<sup>5</sup> は水素原子、

アルキル基、アルコキシ基等を表し; m = 0 ~ 4 の整数である。なお、m = 2 の場合、互に隣り合う二つの R<sup>4</sup> が一緒になって(置換)芳香族環を形成してもよい] で表されるスクアリリウム化合物。

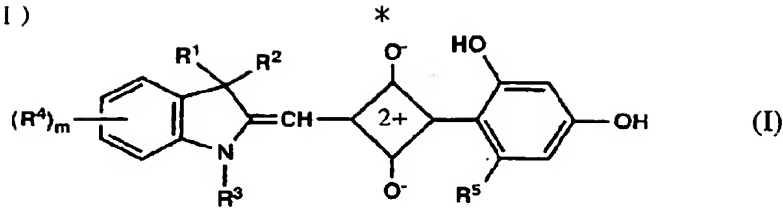
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)

\*【化1】



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一もしくは異なって、アルキル基を表すか、 $R^1$  と  $R^2$  が一緒になって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよく、 $R^3$  は水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、 $R^4$  はハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表し、 $m$  は0から4の整数を表し、 $m$  が2から4の場合、 $R^4$  は同一もしくは異なってよく、またお互いに隣合う2つの  $R^4$  が一緒になって置換基を有していてもよい芳香族環を形成してもよく、 $R^5$  は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基または水酸基を表す。)

10※で表されるスクアリリウム化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

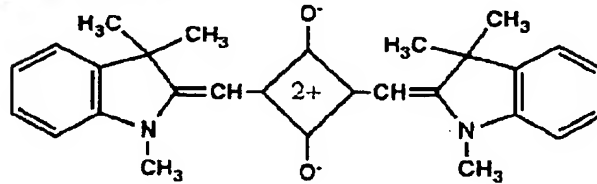
【産業上の利用分野】本発明はスクアリリウム化合物に関する。スクアリリウム化合物は電子写真感光体、感光性樹脂用光増感剤、光情報記録媒体等として有用である。

【0002】

【従来の技術】スクアリリウム化合物としては、例えば

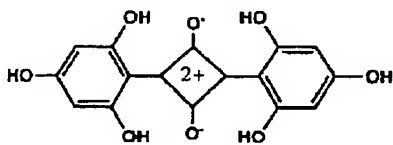
【0003】

【化2】



【0004】

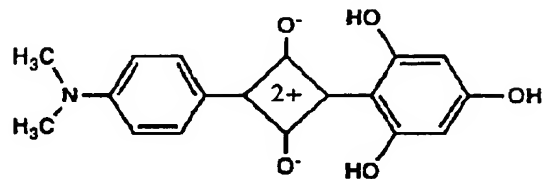
【化3】



【0005】(USP4175956, USP4353971)。

【0006】

【化4】

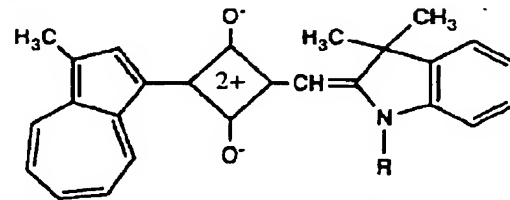


【0007】(特開昭63-132249号公報)。

【0008】

【化5】

30



【0009】(式中、 $R$  はアルキル基、アラルキル基、アリール基を表す)(特開平3-188063号公報)等が知られている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は電子写真感光体、感光性樹脂用光増感剤等として有用なスクアリリウム化合物を提供することを目的とする。

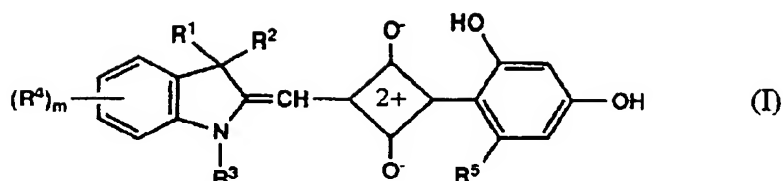
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は式(1)

【0012】

【化6】

40



【0013】(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一もしくは異なって、アルキル基を表すか、 $R^1$  と  $R^2$  が一緒になって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよく、 $R^3$  は水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、 $R^4$  はハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表し、 $m$  は0から4の整数を表し、 $m$  が2から4の場合、 $R^4$  は同一もしくは異なってよく、またお互いに隣合う2つの  $R^4$  が一緒になって置換基を有していてもよい芳香族環を形成してもよく、 $R^5$  は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基または水酸基を表す。) で表されるスクアリリウム化合物〔以下化合物(1)と称す〕に関する。

【0014】前記式(1)での定義において、アルキル基およびアルコキシ基におけるアルキル部分は、直鎖または分岐状の炭素数1~4のアルキル基を表し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が例示される。アラルキル基は炭素数7~10のアラルキル基を表し、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が例示される。

【0015】アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が例示される。炭化水素環を形成する\*

\*アルキレンまたはアルケニレン部は、炭素数3~6のアルキレンあるいはアルケニレン鎖を表し、例えば、プロピレン基、ブチレン基、プテニレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘキセニレン基、ヘキサジエニレン基等が例示される。

【0016】ハロゲン原子としては、塩基原子、臭素原子、フッ素原子等が例示される。芳香族環としては、ベンゼン環等が例示される。芳香族環または炭化水素環上の置換基としては、前記したのと同様のハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基等が例示される。つぎに化合物(1)の製造法について説明する。

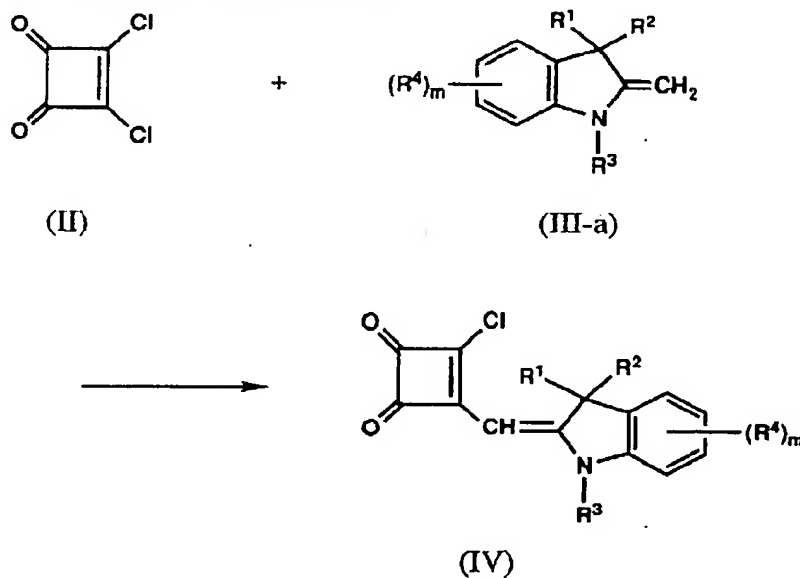
【0017】化合物(1)は、3,4-ジクロロ-3-シクロブテン-1,2-ジオンとインドリン誘導体もしくはインドリウム誘導体とを、要すればキノリンの存在下、反応を阻害しない溶媒中で反応させた後、溶媒を除去し、ついで得られた残渣を加水分解し、その生成物とフェノール誘導体とを溶媒中で加熱反応させることにより製造することができる。

【0018】以下に反応を示す。

反応式(1-a)

【0019】

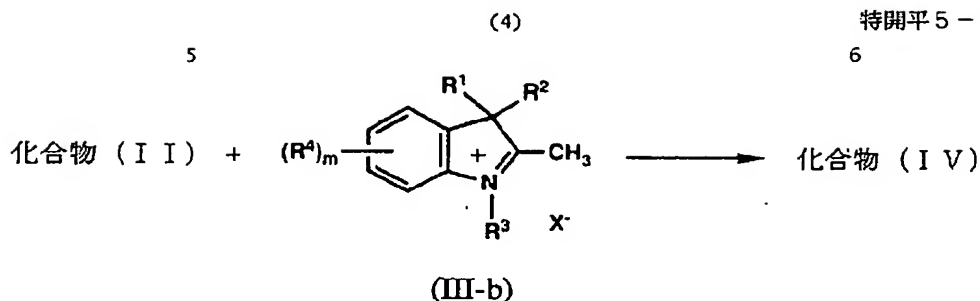
【化7】



【0020】反応式(1-b)

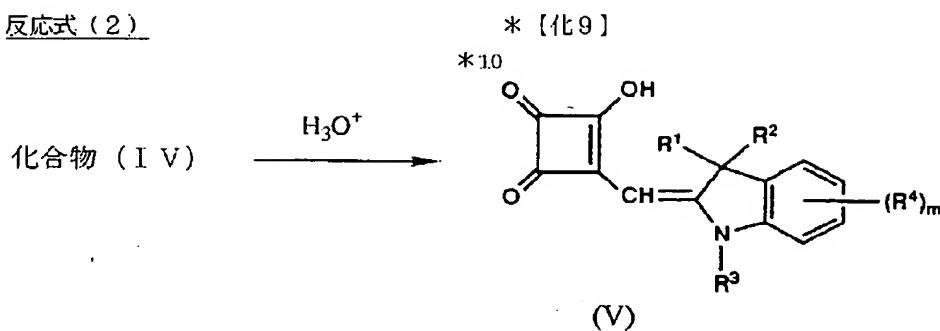
【0021】

【化8】



【0022】反応式 (2)

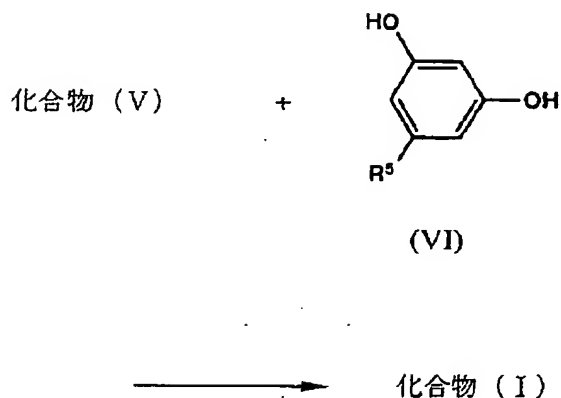
【0023】



【0024】反応式 (3)

【0025】

【化10】



【0026】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は前記と同義であり、 $X$  は塩素、臭素、ヨウ素を表す) 化合物 (IV) の粗生成物は化合物 (II) と等モル～2倍モルの化合物 (III-a) もしくは化合物 (III-b) とを、要すれば等モル～2倍モルのキノリン存在下で、溶媒中、室温で1～4時間反応させた後、反応混合物を濾過

20 することにより得られる。

【0027】溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が例示される。化合物 (V) の粗生成物は、化合物 (IV) を50～90v/v%の酢酸水溶液中で、90～110℃で1～7時間反応させた後、溶媒を留去することにより得られる。

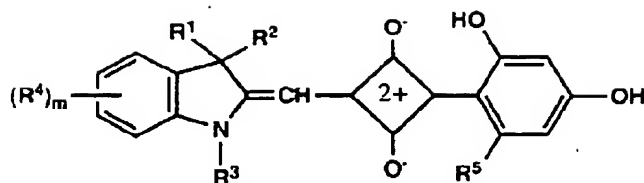
【0028】化合物 (I) は、化合物 (V) と等モルの化合物 (VI) とを溶媒中、90～100℃で1～5時間反応させることにより得られる。溶媒として、 $C_2 \sim C_6$  のアルコール系溶媒のみ、またはベンゼンもしくはトルエンとの混合溶媒 (アルコール50v/v%以上) が用いられる。反応後、化合物 (I) は、例えば溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー、再結晶または溶媒での洗浄等の通常の精製を行うことにより、単離精製される。

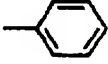
【0029】化合物 (I) の代表例を第1表に示す。尚、表中、化合物1および2とは後記実施例1および2で得られた化合物に相当する。

【0030】

40 【表1】

第1表



化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>5</sup>	m
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	0
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		OH	0

【0031】

【実施例】以下に実施例を示す。

【0032】実施例1

3, 4-ジクロロ-3-シクロブテン-1, 2-ジオン 3.8gをジクロロメタン50mlに溶かした。この溶液に、室温で、1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリン8.65gとジクロロメタン50mlの溶液を加え、室温で3時間攪拌した。反応後、反応混合物からロータリーエバポレーターにより溶媒を留去した。残渣に、酢酸 233 mlと水86mlを加え、100℃で7時間反応した。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより、酢酸および水を留去した。残渣に、n-ブタノール 425ml、ベンゼン 211mlおよびフロログルシン3.05gを加え、100℃で3時間反応した。反応終了後、溶媒および生成した水を留去した。残渣にエタノール 500mlを加え攪拌した。その懸濁液を1時間還流し、不溶固体を濾過することにより、3.80gの化合物1を得た。

【0033】融点：300℃以上

元素分析値：

計算値(%) C 70.01 H 5.08 N 3.71

実測値(%) C 70.32 H 5.18 N 3.80

光吸収特性：

 $\lambda_{\max}$  : 598nm $\log \epsilon$  : 4.8

溶媒：クロロホルム

【0034】実施例2

実施例1において、1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに3, 3-ジメチル-2-メチレン-1-フェニルインドリン11.7gを用いる以外は実施例1と同様にして、1.03gの化合物2を得た。

【0035】融点：300℃以上

元素分析値：

計算値(%) C 73.79 H 4.82 N 3.19

実測値(%) C 73.90 H 4.90 N 3.30

光吸収特性：

 $\lambda_{\max}$  : 604nm $\log \epsilon$  : 5.1

溶媒：クロロホルム

【0036】

40 【発明の効果】本発明のスクアリウム化合物は優れた感光性を有することが期待される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)10月26日

【公開番号】特開平5-339233

【公開日】平成5年(1993)12月21日

【年通号数】公開特許公報5-3393

【出願番号】特願平4-149193

【国際特許分類第6版】

C07D 209/12

// G03G 5/06 384

G11B 7/24 516

【F1】

C07D 209/12

G03G 5/06 384

G11B 7/24 516

【手続補正書】

【提出日】平成10年12月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が例示される。芳香族環としては、ベンゼン環等が例示される。芳香族環または炭化水素環上の置換基としては、前記したのと同様のハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基等が例示される。つぎに化合物(1)の製造法について説明する。